

CATALYST FOR OXYGEN REDUCING ELECTRODE

5 - W1348-01

Patent number: JP7289903
Publication date: 1995-11-07
Inventor: TOYODA TATSUO; KATO NOBUHARU; YAMAZOE NOBORU; MIURA NORIO
Applicant: AISIN SEIKI
Classification:
- international: B01J23/889; C25B11/06; H01M4/90
- european:
Application number: JP19940091460 19940428
Priority number(s): JP19940091460 19940428

[View INPADOC patent family](#)**Abstract of JP7289903**

PURPOSE:To obtain the catalyst excellent in catalytic stability after the evaluation of polarizing characteristics and catalytic stability in the case of the long-term continuous supply of a current by constituting the catalyst of perovskite type oxide represented by the specific chemical formula. **CONSTITUTION:**An oxygen reducing electrode 70 is obtained by bonding a gas diffusion layer 71 into which oxygen is introduced and a catalyst support layer 72 coming into contact with an electrolyte and a collector element 73 is embedded in the gas diffusion layer 71. Further, an oxygen reducing catalyst is supported on the catalyst support layer 72. In this case, the oxygen reducing catalyst is constituted of perovskite type oxide represented by the chemical formula $(La_{1-x}M_x)(Co_{1-y}M_y)O_3$ [wherein M is alkaline earth metal, x is $0 \leq x \leq 1$ and y is $0.5 \leq y \leq 1$]. By this constitution, the catalyst for the oxygen reducing electrode excellent in catalytic stability after the evaluation of polarizing characteristics and catalytic stability in the case of the long-term continuous supply of a current is obtained.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-289903

(43) 公開日 平成7年(1995)11月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/889				
C 2 5 B 11/06	A			
H 0 1 M 4/90	X			
			B 0 1 J 23/ 84	3 1 1
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平6-91460

(22) 出願日 平成6年(1994)4月28日

(71) 出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(72) 発明者 豊田 竜生

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

(72) 発明者 加藤 宜春

愛知県刈谷市昭和町2丁目3番地 アイシン・ニューハード株式会社内

(72) 発明者 山添 昇

福岡県春日市松ヶ丘4丁目32番地

(72) 発明者 三浦 則雄

福岡県福岡市中央区平尾3丁目17番地5号
城南ハイツ301

(54) 【発明の名称】 酸素還元電極用触媒

(57) 【要約】

【目的】 分極特性評価後の触媒安定性及び長期間連続通電した場合における触媒安定性を向上させて、触媒の寿命を向上させること。

【構成】 化学式 $(La_{1-x}M_x)(Co_{1-y}Mn_y)O_3$ (M: アルカリ土類金属, $x=0\sim 1$, $y=0.5$ 以上) で表されるペロブスカイト型酸化物から成る酸素還元電極用触媒。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式 $(La_{1-x}M_x)(Co_{1-y}Mn_y)O_3$ (M: アルカリ土類金属, $0 \leq x \leq 1$, $0.5 \leq y < 1$) で表されるペロブスカイト型酸化物から成る酸素還元電極用触媒。

【発明の詳細な説明】

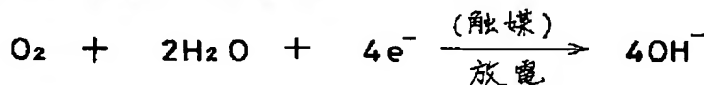
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、酸素還元電極用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 酸素還元電極は、金属-空気電池、アルカリ燃料電池、食塩電解等に実用化又は実用化に向けて研究開発が成されている。そこで、図4を参照して酸素還元電極の基本構成について説明する。

【0003】 図4に示す酸素還元電極70は、酸素が導*



【0005】 この酸素還元電極用触媒としては、従来、活性能力に優れ且つ電解液中で安定な白金、パラジウム、銀等の貴金属が用いられているが、資源に制限があると共にコスト的にも不利である。

【0006】 そこで、これら貴金属に代わる触媒として、近年、資源に殆ど制限がなく安価な化学式 ABO_3 で表されるペロブスカイト型酸化物が用いられてきており、様々な研究が成されている。

【0007】 このペロブスカイト型酸化物を用いた酸素還元触媒としては、例えば1990年に発行された日本化学会誌のNo12, 第1323頁~第1328頁の「高表面積 $La_{1-x}Ca_xMO_3$ (M=Co, Mn) 触媒を用いたガス拡散型炭素電極の酸素還元特性と機構」に示されるものが知られている。このものには、 $La_{1-x}Ca_xMO_3$ (M=Co, Mn) で表されるペロブスカイト型酸化物から成る酸素還元触媒について開示されている。

【0008】 又、この文献には、 $La_{1-x}Ca_xMO_3$ (M=Co, Mn) の分極特性 (反応活性特性) について検討され、低電流密度領域では $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ が優れ、高電流密度領域では $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ が優れていると明記されている。又、その理由についても以下の如く記載されている。

【0009】 図5に示す酸素還元反応のメカニズムにおいて、Mnを有するペロブスカイト型酸化物では、酸素の直接4電子還元に対する活性が高いため、低電流密度領域での電極性能が優れているのに対し、Coを有するペロブスカイト型酸化物では、カーボン上での酸素の2電子還元で生成する過酸化水素イオン HO_2^- の分解能が高いため、高電流密度領域での電極性能が優れているものと考えられる。

【0010】

*入されるガス拡散層71と、電解液に接触する触媒担持層72とを接合したものである。ガス拡散層71は、多孔性カーボン粉末に撥水性を有するポリテトラフルオロエチレン (以下PTFEと称する) 粉末を混合したものである。このガス拡散層71内にはニッケル、銅等の金属メッシュ等の集電体73が埋め込まれている。触媒担持層72は、多孔性カーボン粉末とPTFEで構成され、酸素還元用触媒を担持したものである。この酸素還元用触媒は下記の化1に示される酸素還元反応を活性化(促進)するためのものである。尚、この酸素還元反応は、酸素還元電極を水酸化カリウム等のアルカリ溶液等の電解液中に浸した状態で酸素をガス拡散層71側に導入することにより起こる。

【0004】

【化1】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、本発明者らは、上記したCo又はMnを有するペロブスカイト型酸化物に関して分極特性評価後の触媒安定性についてX線回析分析等により調べたところ、Coを有するペロブスカイト酸化物 $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ では、分極特性評価後 (即ちペロブスカイト型酸化物から成る触媒が担持された酸素還元電極を電解液中に浸した状態で通電した後) において結晶構造の崩壊が認められたことから、分極特性評価後の触媒安定性には乏しくなることを発見し、一方、Mnを有するペロブスカイト型酸化物 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ では、分極特性評価後における結晶構造の崩壊は認められなかったものの、電解液の変色が認められたことから、分極特性評価後の触媒安定性つまり電解液中での触媒安定性には未だ乏しいことを発見した。

【0011】 以上より、上記したCo又はMnを有するペロブスカイトでは、分極特性評価後の触媒安定性には乏しいことから、長期間連続通電した場合における触媒活性には問題がある。

【0012】 故に、本発明は、分極特性評価後の触媒安定性並びに長期間連続通電した場合における触媒安定性に優れた酸素還元電極用触媒を提供することを、その技術的課題とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】 上記技術的課題を解決するために本発明において講じた技術的手段は、酸素還元電極用触媒として、化学式 $(La_{1-x}M_x)(Co_{1-y}Mn_y)O_3$ (M: アルカリ土類金属, $0 \leq x \leq 1$, $0.5 \leq y < 1$) で表されるペロブスカイト型酸化物を用いたことである。

【0014】 ここで、アルカリ土類金属としては、Ca, Sr, Baが挙げられる。

3

【0015】 $y < 0.5$ (即ちCoに対するMnのモル比が1未満)及び $y = 1$ であると、分極特性評価後の触媒安定性並びに長期間連続通電した場合における触媒安定性に乏しくなる。又、分極特性評価後の触媒安定性並びに長期間連続通電した場合における触媒安定性を一層増すために、 $0.6 \leq y \leq 0.8$ 即ちCoに対するMnのモル比を1.5~4.0とすると好ましい。更に、全電流密度領域で分極性能を一層向上させるために、 $y = 0.8$ 即ちCoに対するMnのモル比を4.0とするとより好ましい。

【0016】上記したペロブスカイト型酸化物から成る酸素還元電極用触媒は、La, M, Co, Mnの水溶性塩 (例えば塩化物、硝酸塩等) を有機酸と混合し、pH調整によりゾル状とし、その後乾燥させて熱分解させることで得られる。尚、この製造方法の他には、前述の構成元素の単独酸化物を目的組成に合わせて所定量秤量、混合し、仮焼、粉碎する固相法や、共沈法、噴霧熱分解法等の液相法や、ガスをソースとした気相法や、多元スパッタリング、蒸着等の物理的方法等がある。

【0017】上記触媒を担持した酸素還元電極の製造方法の一例について説明する。

【0018】カーボン、グラファイト等にフッ素系樹脂粒子と上記触媒を混合したものを担持して触媒担持粉末を形成する。一方、カーボン、グラファイト等にフッ素系樹脂粒子を混合してガス拡散用粉末を形成する。ここで、フッ素系樹脂は、加熱時に半溶融してカーボン同士 (又はグラファイト同士) の結合剤となると共に、ガス-電解液-触媒の気、液、固相の3相界面を維持するための撥水剤となる。

【0019】前述の如く形成された触媒担持粉末及びガス拡散用粉末を秤量し、耐アルカリ性金属であるニッケルメッシュ上にガス拡散用粉末を均一に充填して加圧し、次いで、触媒担持粉末を充填した後、これら2種の粉末を加熱プレスすることで酸素還元電極を得る。

【0020】

【作用】上記技術的手段の如くCoに対するMnのモル比を1以上 (但しCoを含有しないものは除く) としたものである、分極特性評価後における結晶構造の崩壊のみならず電解液の変色も認められなかった。従って、このものは、分極特性評価後の触媒安定性並びに長期間連続通電した場合における触媒安定性にも優れ、触媒の寿命を向上させることができる。

【0021】

【実施例】

【実施例1】硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 及び硝酸マンガン ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を各成分のモル比が0.6:0.4:0.4:0.6となる

4

ように秤量し、蒸留水中に添加して溶解させた。

【0022】この混合溶液にリンゴ酸水溶液を必要量添加し、アンモニアによりpH調整を行い、ゾル状のリンゴ酸錯体を生成した。次いで、そのリンゴ酸錯体を300~350℃で加熱してゲル状としたものを大気雰囲気中で電気炉にて熱分解反応 (650℃で2時間) をさせ、粉碎、微粒化させて、化学式 ($\text{La}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$) で表されるペロブスカイト型酸化物から成る触媒粉末を得る。

10 【0023】上記の如く製造された触媒粉末とカーボンとPTFE分散剤を固形分重量比3:2:2で混合した後、脱水、乾燥、粉碎して触媒担持カーボン粉末を形成する。一方、カーボンとPTFE分散剤を固形分重量比3:2で混合した後、脱水、乾燥、粉碎してガス拡散用カーボン粉末を形成する。

【0024】次いで、金型内にニッケルメッシュを配置し、その上にガス拡散用カーボン粉末を均一に充填し、冷間プレスを行う。さらに、ガス拡散用カーボン粉末の上に触媒担持カーボン粉末を均一に充填して380℃、700kg/cm²で数秒間熱間プレスして酸素還元電極を得る。

【0025】上記の如く製造された実施例1に係る酸素還元電極の分極特性を測定した。即ち、この測定方法は、有効面積が1.54cm²の電極を60℃の8MKOH水溶液中に浸した状態で電極裏面より空気を60cm³/minで供給しながら、参照電極 (Hg/HgO) に対する電位を変えてその時の電流値を測定した。その測定結果を図2に示す。

【0026】又、分極特性測定後にX線回析分析により実施例1に係る触媒の結晶構造を調べることで、結晶構造の崩壊の有無を確認して触媒の安定性を評価した。その結果を表1に示す。尚、表1において、結晶構造の崩壊及び電解液の変色が全く認められなかったものを○、結晶構造の崩壊は認められなかったものの電解液の変色が認められたものを△、結晶構造の崩壊が認められたものを×で評価した。

【0027】更に、実施例1に係る酸素還元電極を60℃の8MKOH水溶液中に浸した状態で300mA/cm²の電流密度で90時間通電試験を行い、その電位の変化並びにX線回析分析により試験後の電極内の触媒の結晶構造を調べた。尚、参照電極にHg/HgOを用いた。この連続通電試験による電位の変化を図3に示し、試験後の触媒の安定性を表1に示す。尚、表1の連続通電試験後の触媒安定性においては、結晶構造の崩壊及び電解液の変色が全く認められなかったものを○、結晶構造の崩壊が認められたものを×で評価した。

【0028】

【表1】

5

6

	分極特性	分極特性測定後における触媒安定性	連続通電時における電位変化	連続通電試験後における触媒安定性	総合評価
実施例1	○	○	変化なし	○	○
実施例2	⊙	○	変化なし	○	○
比較例1	⊙	×	—	—	×
比較例2	⊙	×	—	—	×
従来例1	⊙	×	変化あり	×	×
従来例2	⊙	△	—	—	×

【0029】実施例1の電極は、分極特性測定後において触媒の結晶構造の崩壊及び電解液の変色が全く認められず、表1に示すように、触媒安定性に優れている。又、連続通電試験後においても、結晶構造の崩壊及び電解液の変色が全く認められず、触媒安定性に優れており、触媒の寿命が向上する。更に、図3及び表1から明らかなように、連続通電時において殆ど電位が変化（即ち降下）していない。これは、連続通電時に触媒の結晶構造の崩壊がなかったためと考えられる。

【0030】〔実施例2〕実施例2の触媒は、硝酸ランタン（ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、硝酸カルシウム（ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）、硝酸コバルト（ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）及び硝酸マンガン（ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）のモル比を0.6:0.4:0.2:0.8としたこと以外は実施例1の触媒と同様な方法で製造される。即ち、実施例2の触媒は、化学式（ $\text{La}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}$ ）（ $\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}$ ） O_3 で表されるペロブスカイト型酸化物から成る触媒粉末である。

【0031】又、実施例1と同様な方法で実施例2に係る触媒を担持した酸素還元電極を製造し、実施例1と同様な方法で分極特性、分極特性後の触媒の結晶構造の崩壊、連続通電後の触媒の結晶構造の崩壊及び連続通電時の電位の変化について測定した。それらの結果を表1、図2及び図3に示す。

【0032】実施例2の電極も、分極特性測定後において触媒の結晶構造の崩壊及び電解液の変色が全く認められず、表1に示すように、触媒安定性に優れている。又、連続通電試験後においても、結晶構造の崩壊及び電解液の変色が全く認められず、触媒安定性に優れており、触媒の寿命が向上する。又、図3及び表1から明らかなように、連続通電時において殆ど電位が変化（即ち降下）していない。これは、連続通電時に触媒の結晶構造の崩壊がなかったためと考えられる。更に、図1及び表1から明らかなように、実施例1と比較して、分極特性が向上している。

【0033】〔比較例1〕比較例1の触媒は、硝酸ランタン（ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、硝酸カルシウム（ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）、硝酸コバルト（ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）及び硝酸マンガン（ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）のモル比を0.6:0.4:0.6:0.4としたこと以外は実施例1の触媒と同様な方法で製造される。即ち、比較例1の触媒は、化学式（ $\text{La}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}$ ）（ $\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}$ ） O_3 で表されるペロブスカイト型酸化物から成る触媒粉末である。

【0034】又、実施例1と同様な方法で比較例1に係る触媒を担持した酸素還元電極を製造し、実施例1と同様な方法で分極特性及び分極特性後の触媒の結晶構造の崩壊について測定した。それらの結果を表1及び図2に示す。

【0035】比較例1の電極は、分極特性測定後において触媒の結晶構造の若干の崩壊が認められたことから、表1に示すように、実施例1、2と比較して触媒安定性に乏しくなる。つまり、このことから、連続通電試験後においても、結晶構造の崩壊が認められることが予想され、触媒安定性に乏しいといえる。又、連続通電時において電位が変化（即ち降下）することが予想される。

【0036】〔比較例2〕比較例2の触媒は、硝酸ランタン（ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、硝酸カルシウム（ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）、硝酸コバルト（ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）及び硝酸マンガン（ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）のモル比を0.6:0.4:0.8:0.2としたこと以外は実施例1の触媒と同様な方法で製造される。即ち、比較例2の触媒は、化学式（ $\text{La}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}$ ）（ $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$ ） O_3 で表されるペロブスカイト型酸化物から成る触媒粉末である。

【0037】又、実施例1と同様な方法で比較例2に係る触媒を担持した酸素還元電極を製造し、実施例1と同様な方法で分極特性及び分極特性後の触媒の結晶構造の崩壊について測定した。それらの結果を表1及び図2に示す。

【0038】比較例2の電極は、比較例1の電極よりも分極特性測定後における触媒の結晶構造の崩壊量が多く、このことから、表1に示すように、実施例1、2と比較して触媒安定性に乏しくなる。つまり、このことから、連続通電試験後においても、結晶構造の崩壊が認められることが予想され、触媒安定性に乏しいといえる。又、連続通電時において電位が変化（即ち降下）することが予想される。

【0039】〔従来例1〕従来例1の触媒は、硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 及び硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) のモル比を0.6:0.4:1.0としたこと以外は実施例1の触媒と同様な方法で製造される。即ち、従来例1の触媒は、化学式 ($\text{La}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{CoO}_3$) で表されるペロブスカイト型酸化物から成る触媒粉末である。

【0040】又、実施例1と同様な方法で従来例1に係る触媒を担持した酸素還元電極を製造し、実施例1と同様な方法で分極特性、分極特性後の触媒の結晶構造の崩壊、連続通電後の触媒の結晶構造の崩壊及び連続通電時の電位の変化について測定した。それらの結果を表1、図2及び図3に示す。

【0041】従来例1の電極は、分極特性測定後における触媒の結晶構造の崩壊量が比較例2に比べて多くなり、このことから、表1に示すように、実施例1、2と比較して触媒安定性に乏しくなる。又、連続通電試験後においても、結晶構造の崩壊が認められ、触媒安定性に乏しい。更に、図3から明らかなように、通電時間が長くなるに伴い、電位が変化（即ち降下）している。これは、連続通電するに伴い、触媒の結晶構造の崩壊量が多くなるためと考えられる。

【0042】〔従来例2〕従来例1の触媒は、硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 及び硝酸マンガン ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) のモル比を0.6:0.4:1.0としたこと以外は実施例1の触媒と同様な方法で製造される。即ち、従来例1の触媒は、化学式 ($\text{La}_{0.6}\text{Mo}_{0.4}\text{MnO}_3$) で表されるペロブスカイト型酸

化物から成る触媒粉末である。

【0043】又、実施例1と同様な方法で従来例1に係る触媒を担持した酸素還元電極を製造し、実施例1と同様な方法で分極特性及び分極特性後の触媒の結晶構造の崩壊、について測定した。それらの結果を表1及び図2に示す。

【0044】従来例2の電極は、分極特性測定後において触媒の結晶構造の崩壊は認められなかったが、電解液の変色が認められたことから、表1に示すように、実施例1、2と比較して触媒安定性に乏しいといえる。このことから、連続通電試験後においても、触媒安定性に乏しくなることが予想され、又、連続通電時において電位が変化（即ち降下）することも予想される。

【0045】

【発明の効果】本発明は、以下の如く効果を有する。

【0046】酸素還元電極用触媒として、化学式 ($\text{La}_{1-x}\text{M}_x$) ($\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y$) O_3 (M : アルカリ土類金属, $x=0\sim1$, $y=0.5$ 以上) で表されるペロブスカイトを用いたので、分極特性評価後の触媒安定性のみならず長期間連続通電した場合における触媒安定性を向上させることができることから、触媒の寿命を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

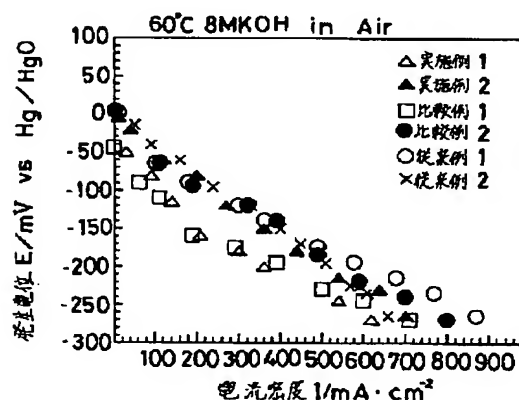
【図1】本発明の実施例1、2に係る電極の分極特性の測定結果を示すグラフである。

【図2】本発明の実施例1、2に係る電極の連続通電試験結果を示すグラフである。

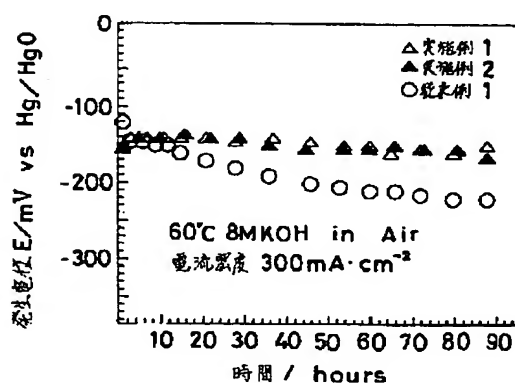
【図3】従来技術に係る酸素還元電極の断面図である。

【図4】酸素の還元反応のメカニズムを示す説明図である。

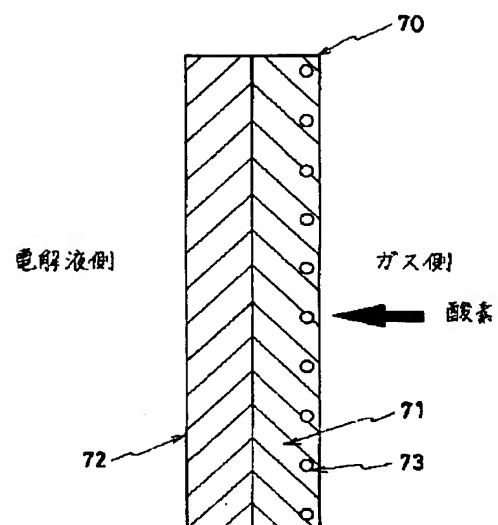
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

